

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116796

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
 C08G 18/08
 C08G 18/79
 C08G 18/82
 C08G 18/83
 C08J 3/03
 C08J 3/075
 C08J 3/12
 C09D175/04
 C09J175/04
 // C09D 5/03

(21)Application number : 09-303721

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1997

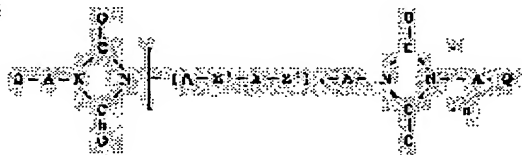
(72)Inventor : BABA SATOKICHI
 MATSUURA KAZUNARI
 TAKAI YOSHITSUGU

(54) POWDERY POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. excellent in weatherability by mixing a thermoplastic polyurethane resin having a hydroxyl group and/or an amino group with a compd. which regenerates an isocyanate under heating, dispersing the mixture in water in the presence of a dispersion stabilizer, and dehydrating and drying the resultant aq. dispersion.

SOLUTION: A melt or soln. of a mixture comprising a thermoplastic polyurethane resin having at least one hydroxyl group and/or at least one amino group and 1-30 wt.% compd. which regenerates an isocyanate under heating (e.g. an uretdione-group-contg. polyisocyanate deriv. of the formula) is dispersed in water in the presence of a dispersion stabilizer to give an aq. dispersion, which is dehydrated and dried to give the objective compsn. A maleic acid copolymer salt, a water-soluble cellulose resin, etc., are pref. as the dispersion stabilizer. In the formula, Q is R-OCONH-, or the like; R is a 1-8C alkyl; A is a diisocyanate residue; Z is -NHCOO- or the like; X is a 2-10C dihydric alcohol residue or the like; m is 0-60; and n is 1-60.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116796

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/08

C 0 8 G 18/08

18/79

18/79

A

18/82

18/82

18/83

18/83

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-303721

(22) 出願日

平成9年(1997)10月16日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 馬場聡吉

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 松浦一成

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 高井好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 粉末状ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

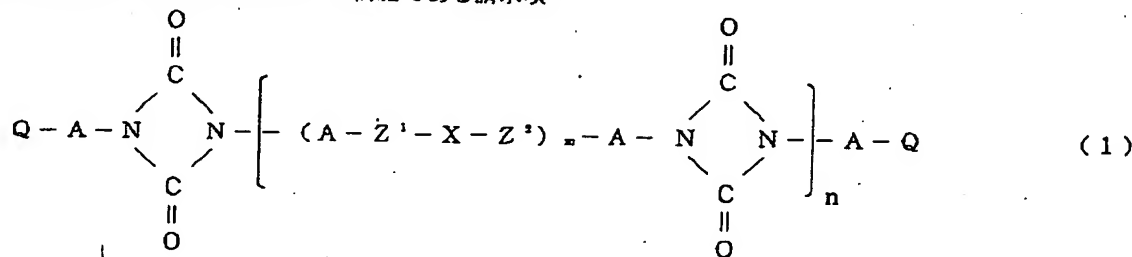
【課題】 ホットメルト接着剤、粉体塗料、スラッシュ成形材料等として有用な、耐候性、耐溶剤性、樹脂強度等に優れた粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 水酸基および／またはアミノ基を分子中に1個以上有し、イソシアネート基を含まない熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A1) および加熱によりイソシアネートを再生する化合物 (A2) からなる混合物 (A) の溶融物または溶液を、分散安定剤 (B) の存在下に水中に分散させて得られる水性分散体 (C) を脱水乾燥してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸基および／またはアミノ基を分子中に 1 個以上有し、イソシアネート基を含まない熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A1) および加熱によりイソシアネートを再生する化合物 (A2) からなる混合物 (A) の溶融物または溶液を、分散安定剤 (B) の存在下に水中に分散させて得られる水性分散体 (C) を脱水乾燥してなること特徴とする熱架橋性粉末状ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 (A1) が、ポリイソシアネート (a1) と高分子ポリオール (a2) および必要により低分子ポリオールとから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを、鎖伸長剤および必要により重合停止剤と反応させてなるポリウレタン樹脂である請求項



【式中、Qは同一でも異なってもよい、R-OCO-NH-、R-NHCONH-および (R)₂NCONH- から選ばれる基 (但し、Rは同一又は異なる炭素数 1～8 のアルキル基である。)、Aはジイソシアネートの残基、Z¹は-NHCOO-または-NHCONH-、Z²は-OCO-NH-または-NHCONH-、Xは炭素数 2～10 の 2 価アルコールまたはジアミンの残基、mは 0 または 1～60 の整数、nは 1～60 の整数を表す。】で示されるウレタン基含有ポリイソシアネート誘導体 (A2-1) である請求項 1～5 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 (A2) の含有量が、(A1) と (A2) の合計重量に基づいて 1～30 重量%である請求項 1～6 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 熱軟化温度が 60～180℃である請求項 1～7 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか記載の組成物からなる芯地用接着剤、粉体塗料またはスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は粉末状ポリウレタン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、熱架橋性を有することにより、接着芯地、粉体塗料、スラッシュ成形用材料等に用いた場合に、耐久性、耐候性および耐溶剤性に優れる粉末状ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、縫製作業の合理化方策として熱溶

1 記載の組成物。

【請求項 3】 (A1) の数平均分子量が 3,000～20,000 であり、かつ水酸基およびアミノ基から選ばれる基 1 個あたりの分子量が 500～10,000 である請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】 粉末状ポリウレタン樹脂の平均粒子径が 10～500 μm である請求項 1～3 のいずれか記載の組成物。

【請求項 5】 (A1) 中のウレタ基含有量が 3～20 重量%である請求項 1～4 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 (A2) が下記一般式

【化 1】

融性芯地用接着剤が登場し、縫製作業に革命的な合理化をもたらし、現在幅広く用いられている。従来から使用されている熱溶融性接着剤としてはポリエチレン系、ポリアミド系、軟質ポリ塩化ビニル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリエステル系等があるが、風合いが硬く衣装性の高い衣料にはより風合いの柔らかいものが求められ、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉体からなる熱溶融性接着剤 (例えば特昭 63-15,930 号公報) が提案されている。塗料分野においても環境問題に対する関心の高まりから、脱溶剤型塗料としてポリウレタン樹脂粉体からなる粉体塗料が有力な候補として位置づけられている。また、スラッシュ成形の分野では、従来の軟質ポリ塩化ビニル粉末は低分子の可塑剤を多量に含有するため、長期間の使用における可塑剤の揮発による経時的劣化が問題になっており、多量の可塑剤を含有しない熱可塑性ポリウレタン樹脂を使用することが検討されている。上記のような用途に用いられる粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法として、例えば①ポリウレタン樹脂有機溶剤溶液に特定の乳化剤および水を加えてスラリー化した後樹脂粉末を分離する方法 (特開平 5-117407 号公報) ; ②ポリウレタン樹脂有機溶剤溶液を界面活性剤を含む非水系不活性媒体に分散させた後、水またはメタノール等を加えて樹脂粉末を分離する方法 (特開平 5-170927 号公報) 等が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記方法で得られる粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂は、架橋

性を有していないため、前記用途に用いた場合、耐久性、耐候性、耐溶剤性樹脂強度等が不十分であるという欠点を有していた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、水酸基および／またはアミノ基を分子中に1個以上有し、イソシアネート基を含まない熱可塑性ポリウレタン樹脂(A1)および加熱によりイソシアネートを再生する化合物(A2)からなる混合物(A)の熔融物または溶液を、分散安定剤(B)の存在下に水中に分散させて得られる水性分散体(C)を脱水乾燥してなること特徴とする熱架橋性粉末状ポリウレタン樹脂組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる熱可塑性ポリウレタン樹脂(A1)は、ポリイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)および必要により低分子活性水素含有化合物(a3)からなり、水酸基およびアミノ基から選ばれる基を分子中に1個以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂である。

【0006】ポリイソシアネート(a1)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ポリイソシアネート【エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート等】；炭素数(NCO基中の炭素を除く)4~15の脂環式ポリイソシアネート【イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等】；炭素数(NCO基中の炭素を除く)8~12の芳香脂族ジイソシアネート【キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等】；芳香族ジイソシアネート【トリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等】；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、ビュレット基等を含有する変性物)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0007】これら(a1)として例示したもののうち好ましいものは、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略記)、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略記)およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

【0008】高分子ポリオール(a2)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエ

ーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。該(a2)の数平均分子量は通常500~5,000、好ましくは700~3,000である。

【0009】ポリエーテルポリオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物(たとえば2価アルコール類、2価フェノール類など)にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0010】上記2価アルコール類としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-および1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール；環状基を有する2価アルコール(例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの：1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど)などが挙げられる。また、2価フェノール類としてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどのビスフェノール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは2価アルコール類である。

【0011】上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-または2, 3-ブチレンオキサイド、ステレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものはPO単独およびEOとPOの併用である。

【0012】ポリエステルポリオールとしては、例えば①前記2価アルコールの1種以上とポリカルボン酸の1種以上との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール；②ラク톤の開環重合によるポリラクトンポリオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0013】上記①のポリカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0014】上記②のラクトンとしては γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0015】ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールの1種以上と前記ポリエステルポリオールの原料として例示したポリカルボン酸の1種以上とをエステル化反応して得られるものが挙げられる。

【0016】ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテ

トラメチレンカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0017】ポリマーポリオールとしては、上記で挙げた高分子ポリオール中でビニル単量体（例えばスチレン、アクリロニトリルなど）をラジカル重合開始剤の存在下で重合し分散安定化してなるポリオール（重合体含量5～20重量%）が挙げられる。

【0018】上記高分子ポリオール（a2）のうち好ましいものは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールである。

【0019】低分子活性水素含有化合物（a3）としては低分子ポリオール（a3-1）、ポリアミン類（a3-2）、ならびに、重合停止剤としてのモノアミン（a3-3）および1価アルコール（a3-4）が挙げられる。

【0020】低分子ポリオール（a3-1）としては、例えば脂肪族低分子ジオール類【エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールなど】、環状基を有する低分子ジオール類【例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの：1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、m-またはp-キシリレンジリコールなど】、これらのアルキレンオキサイド低分子付加物（分子量500未満）；ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低分子付加物（分子量500未満）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0021】ポリアミン類（a3-2）としてはポリアミン、アルカノールアミン誘導体、ポリアミドポリアミンなどのアミン類が挙げられる。

【0022】上記ポリアミンとしては、芳香族ジアミン【フェニレンジアミン、トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-またはp-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、2,4-または2,6-ジメチルチオトルエンジアミン等】；脂環式ジアミン【イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン等】；脂肪族ジアミン【エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等】；アルカノールアミン誘導体【N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等】；ヒドラジンもしくはその誘導体【アジピン酸ジヒドラジド等】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0023】ポリアミドポリアミンとしては、例えば、ダイマー酸（重合脂肪酸）と過剰当量のエチレンジアミンとの縮合反応物などが挙げられる。

【0024】これらのうち好ましいものは、脂肪族ジア

ミン、脂環式ジアミンおよびアルカノールアミン誘導体であり、特に好ましいものは、イソホロンジアミンおよびN-(2-アミノエチル)エタノールアミンである。

【0025】重合停止剤として必要により用いられるモノアミン（a3-3）としてはアルキルアミン【エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等】、アルカノールアミン【モノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジエタノールアミン等】が挙げられる。また、1価のアルコール（a3-4）としてはメタノール、エタノール、n-ブタノール、セロソルブ、これらのアルキレンオキサイド付加物、および1価フェノール類のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはアルカノールアミンである。

【0026】該（A1）の製造方法としては、例えば、下記①および②の方法が例示できるが、これらに限定されるものではない。

①無溶剤下または溶剤（トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルフォルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン等）の存在下でポリイソシアネート（a1）と高分子ポリオール（a2）と必要により低分子ポリオール（a3-1）および／または重合停止剤としての1価アルコール（a3-4）とを、一括に重合反応させて（A1）を得る方法。

②無溶剤下または溶剤（トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルフォルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン等）の存在下で（a1）と、（a2）および必要により（a3-1）とを反応させてポリイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（d1）とし、該（d1）に、ポリアミン（a3-2）および必要によりモノアミン（a3-3）を加え、鎖伸長反応させて（A1）を得る方法。

上記方法のうちでは、分子量制御が容易な点から②の方法が好ましい。

【0027】（A1）は、その分子末端および／または分子側鎖に、水酸基およびアミノ基から選ばれる基を通常1個以上、好ましくは2個以上有する。該（A1）の分子中に水酸基および／またはアミノ基を導入する方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が例示できる。

（1）上記①の方法で、（a1）に対して過剰当量の（a2）および必要により（a3-1）を反応させることにより、分子末端に水酸基を有する（A1）が得られる。

（2）上記②の方法で、（d1）中のイソシアネート基に対して過剰当量の（a3-2）を反応させることにより、分子末端にアミノを有する（A1）が得られる。

（3）上記②の方法で、（a3-3）としてアルカノールアミンを用いることにより、分子末端に水酸基を有する（A1）が得られる。

(4) 上記②の方法で、(a 3-2)としてN-(2-アミノエチル)エタノールアミンを用い、(a 3-3)としてアルキルアミンを用いることにより分子側鎖に水酸基を有する(A 1)が得られる。

(5) 上記(2)において、(a 3-2)としてN-(2-アミノエチル)エタノールアミンを用いることにより、分子末端にアミノ基を有し分子側鎖に水酸基を有する(A 1)が得られる。

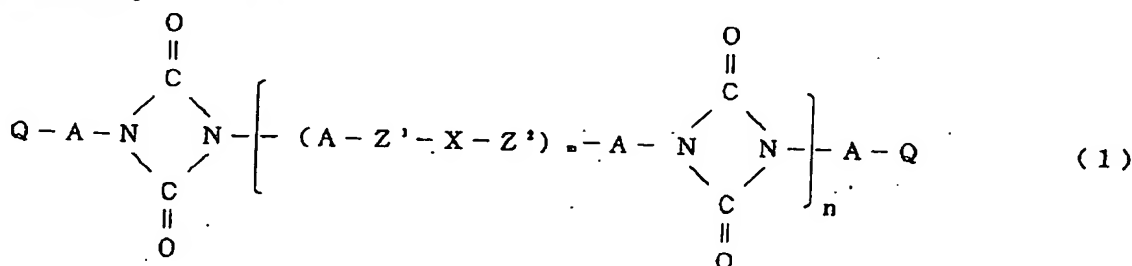
(6) 上記(3)において、(a 3-2)としてN-(2-アミノエチル)エタノールアミンを用いることにより、分子末端と分子側鎖とに水酸基を有する(A 1)が得られる。

【0028】前記①および②の方法においてウレタン化反応を行う際に、必要によりウレタン化に通常用いられる触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、例えば有機金属化合物〔ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート等〕；アミン類〔トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン等〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが、(A 1)またはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(d 1) 100重量部当たり通常0.001~0.05重量部である。

【0029】前記②の方法においてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(d 1)を製造する際のNCO基とOH基の当量比〔NCO/OH〕は通常1.01~2.8、好ましくは1.3~2.5である。また、該(d 1)中の遊離イソシアネート基(NCO)含量は通常1~20重量%、好ましくは2~10重量%である。

【0030】前記②の方法において鎖伸長剤として用いられるポリアミン(a 3-2)の使用量は、(d 1)中のNCO 1当量に対し、通常0.5~1.5当量、好ましくは0.7~1.2当量である。この範囲外では接着強度および樹脂強度が不十分となることがある。

【0031】また、重合停止剤としてのモノアミン(a 3-3)の使用量は、(d 1)中のNCO 1当量に対し通常0.5当量以下、好ましくは0.3当量以下である。0.5当量を越えると接着強度および樹脂強度が低下する場合がある。



【0037】【式中、Qは同一でも異なってもよい、R-OCONH-、R-NHCONH-および(R)₂NCONH-から選ばれる基(但し、Rは同一又は異なる炭素数1~8のアルキル基である。)、Aは

【0032】本発明で用いられる該熱可塑性ポリウレタン樹脂(A 1)の数平均分子量は、通常3,000~20,000、好ましくは4,000~18,000、特に好ましくは5,000~15,000である。3,000未満では良好な接着強度および樹脂強度が得られないことがあり、20,000を越えると組成物の熱溶融性がシャープとならず塗膜や成形物の表面平滑性が不十分となることがある。また、水酸基およびアミノ基から選ばれる基1個あたりの分子量は通常500~10,000、好ましくは800~8,000、特に好ましくは1,000~5,000である。500未満では塗膜や成形物の柔軟性が低下し、10,000を越えると塗膜や成形物の耐候性および耐熱性が不十分となることがある。

【0033】該(A 1)中のウレア基(-HNCONH-)含有量は3~20重量%であることが好ましく、4~15重量%であることがさらに好ましい。3重量%未満では粉末状ポリウレタン樹脂がブロッキングを起こし保存安定性が悪くなることがあり、20重量%を越えると塗膜や成形物の柔軟性が低下する傾向となる。

【0034】本発明において、加熱によりイソシアネートを再生する化合物(A 2)としては、①ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(A 2-1)；②ポリイソシアネート(c 1)とブロック化剤(c 2)の反応物(A 2-2)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。該(A 2)は、接着時、塗膜形成時またはスラッシュ成形時に加熱されることでイソシアネートを再生し、熱可塑性ポリウレタン樹脂(A 1)中の水酸基および/またはアミノ基と反応して架橋剤として作用する成分である。

【0035】上記①のウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(A 2-1)は、3分子以上のジイソシアネートがウレトジオン基により結合し、分子末端のイソシアネート基が封止剤により封止されたものであり、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0036】

【化2】

ジイソシアネートの残基、Z¹は-NHCOO-または-NHCONH-、Z²は-OCONH-または-NHCONH-、Xは炭素数2~10の2価アルコールまたはジアミンの残基、mは0または1~60の整数、nは

1～60の整数を表す。]

【0038】上記一般式(1)において、Qはウレトジオン基含有ポリイソシアネートの末端イソシアネート基と炭素数1～8の1価アルコールまたはモノもしくはジアルキルモノアミンからなる封止剤との反応で形成される基であり、該炭素数1～8の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。該モノアミンとしてはブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1価のアルコールである。Qならびに該Qを構成するRはそれぞれ同一でも異なってもよい。Xを構成する炭素数2～10の2価アルコールとしてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等が挙げられる。ジアミンとしてはエチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは2価のアルコールである。Aを構成するジイソシアネートとしては前記(a1)として例示したジイソシアネートが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族および脂環族ジイソシアネートである。mは0または1～60、好ましくは4～40の整数、nは通常1～60、好ましくは6～40の整数である。mまたはnが60を越えると粉末状ポリウレタン樹脂組成物の熱溶解性が低下することがある。該ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(A2-1)の数平均分子量は通常500～10,000、好ましくは1,000～7,000である。

【0039】該(A2-1)の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いてよく、以下の方法が例示できる。

①ジイソシアネートをウレトジオン化しウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤で封止する方法。

②過剰当量のジイソシアネートと封止剤をあらかじめ混合しておき、ウレトジオン化と封止反応とを同時に行う方法。

③過剰当量のジイソシアネートと炭素数2～10のグリコールおよび/または炭素数2～10のジアミンとをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化するとともにウレトジオン化し、ウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤で封止する方法。

④過剰当量のジイソシアネートと炭素数2～10のグリコールおよび/または炭素数2～10のジアミンと封止剤とをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化とウレトジオン化とを同時に行う方法。

これらのうち工業的見地から好ましいものは①および③の方法である。

【0040】ウレトジオン化反応の温度は通常100～

200℃、好ましくは150～190℃である。反応時間は反応温度170℃で通常10～60分、好ましくは20～40分である。上記ウレトジオン化反応を行う際に、必要により公知の触媒を使用することができる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物[ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート等]；アミン類[トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン等]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。添加量は特に限定はないが(A2-1)100重量部当り、通常0.001～0.05重量部である。

【0041】上記②におけるポリイソシアネート(c1)としては、前記(a1)として例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体(たとえばウレタン、ウレア、イソシアヌレート、ビュレット、カルボジイミドなどの基を有する変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。該(c1)のイソシアネート基数は通常2以上、好ましくは3～4である。該(c1)として好ましいものは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。

【0042】ブロック化剤(c2)としては、例えば、オキシム類[アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、シクロデカノンオキシム、長鎖アルキル(炭素数8～24)ケトンオキシム等]、アルコール類[炭素数8～20の脂肪族アルコール]、フェノール類[フェノール、クレゾール、ジプロピルフェノール、ジ-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、スチレン化フェノール(スチレンの付加モル数1～10)、スチレン化クレゾール(スチレンの付加モル数1～10)、スチレン化サリチル酸塩(スチレンの付加モル数1～10)等]、ラクタム類[ε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム等]、活性メチレン化合物[マロン酸ジエチル等]等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、常圧下120℃で16時間加熱したときの重量減少率が通常10%以下、好ましくは5%以下の化合物である。好ましいブロック化剤の具体例はスチレン化フェノール類(スチレンの付加モル数3～10)、スチレン化クレゾール類(スチレンの付加モル数3～10)、スチレン化サリチル酸ナトリウム(スチレンの付加モル数3～10)およびジアルキル(炭素数10～24)ケトンオキシムであり、特に好ましいものはスチレン化フェノール類(スチレンの付加モル数3～5)である。上記重量減少率が10%を越えるものは、塗膜形成時や成形時に多量のブロック化剤が揮発して作業環境を悪化させることがある。

【0043】(A2)として最も好ましいのは、(A2)が加熱されてイソシアネートを再生した際に揮発成分が発生しないウレトジオン基含有ポリイソシアネート

誘導体 (A2-1) である。

【0044】(A2) が加熱によりイソシアネートを再生する温度は、(A2) の種類によって異なるが、通常 120~240℃である。

【0045】本発明における (A2) の量は (A1) と (A2) の合計重量に基づいて、通常 1~30 重量%、好ましくは 2~20 重量%である。30 重量%を越えると塗膜や成形物の柔軟性が低下し、1 重量%未満では塗膜や成形物の耐候性および耐熱性が不十分となることがある。

【0046】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物は、前記 (A1) および (A2) からなる混合物 (A) の溶融物または溶液を、分散安定剤 (B) の存在下に水中に分散させて得られる水性分散体 (C) を脱水乾燥してなるものである。

【0047】該混合物 (A) は、前記 (A1) および (A2) からなる溶融物、または (A1) および (A2) を有機溶剤 (A3) に溶解した溶液の形態で用いられる。

【0048】上記 (A) の溶融物の場合の溶融温度は (A2) が解離してイソシアネートを再生する温度より低い温度であり、(A2) の種類によって異なるが、通常 60~140℃である。

【0049】(A) が溶液の場合、使用できる有機溶剤 (A3) としては、エステル系溶剤 (酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ケトン系溶剤 (アセトン、メチルエチルケトン等)、芳香族溶剤 (トルエン、キシレン等)、アルコール系溶剤 (2-プロパノール、1-ブタノール等) およびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいものは、酢酸エチル、トルエン、キシレン、2-プロパノールおよびこれらの2種以上の混合溶剤であり、特に好ましいものはトルエンと2-プロパノールの混合溶媒である。該 (A3) の量は特に制限はないが、(A1)、(A2) および (A3) の合計重量に基づいて通常 1~50 重量%、好ましくは 3~40 重量%、さらに好ましくは 5~30 重量%である。

【0050】本発明で使用される分散安定剤 (B) としては、例えば、前記高分子ポリオール (a2) との溶解性パラメーター (SP 値) [SP 値の計算方法は、Polymer Engineering and Science, Vol. 14, No. 2 p147~154 (1974) の記載による] の差が 0.5 以下であって該 (a2) と親和性を有する化合物 (b1) の部分と、HLB が 10 以上の親水性化合物 (b2) の部分とから構成される化合物 (B-1) ; マレイン酸共重合体の塩 (B-2) ; 水溶性セルロース樹脂 (メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等) ; ポリビニルアルコール ; ポリ (メタ) アクリル酸塩類 ; ポリエチレングリコール ; ポリビニルピロリドン ; ポリ

アクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸塩等が挙げられる。これらのうち好ましいものは (B-1) および (B-2) である。

【0051】上記 (B-1) において、(b1) の SP 値および (b2) の HLB が上記の範囲外では水中での (A) の分散性が悪く所望の粒子径のものが得られない。

【0052】上記 (b1) としては、前記高分子ポリオール (a2) として例示したポリエステルジオールおよびポリエーテルジオールが挙げられる。該 (b1) の具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール (SP 値=10.9)、ポリエチレンブチレンアジペートジオール (SP 値=10.7)、ポリブチレンヘキシレンアジペートジオール (SP 値=10.3)、ポリジエチレングリコールイソフタレートジオール (SP 値=10.8)、ビスフェノール A の PO2 モル付加物とテレフタル酸の縮重合物 (SP 値=10.1)、ビスフェノール A の PO2 モル付加物とフマル酸の縮重合物 (SP 値=10.1)、ポリ-ε-カプロラクトンジオール (SP 値=10.2)、ポリプロピレングリコール (SP 値=8.7)、ポリテトラメチレンエーテルジオール (SP 値=9.0)、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール (SP 値=9.8) などが挙げられる。

【0053】該 (b1) の数平均分子量は、通常 500~5,000 であり、好ましくは 700~3,000 である。

【0054】上記 (b2) としては、HLB が 10 以上の実質的に水に対し親和性を有する化合物が挙げられる。該 (b2) の具体例としては、①オキシエチレン系グリコール [ポリエチレングリコール (HLB=20)、ポリエチレングリコールのプロピレンオキシド (PO) とエチレンオキシド (EO) 共付加物 (PO と EO の割合は、重量比で 30/70~1/99) (HLB=13~20) 等]、②ポリビニルアルコール (ケン価度 80% 以上のもの) (HLB=19~25)、③アクリル共重合体 [例えばヒドロキシアクリレートとアクリル酸の 1:1 (重量比) 共重合物 (HLB=19)、ヒドロキシアクリレートとアクリルアミドの 1:1 (重量比) 共重合物 (HLB=13) 等]、④セルロース誘導体 [メチルセルロース (HLB=15)、ヒドロキシエチルセルロース (HLB=14)、ヒドロキシプロピルセルロース (HLB=13) 等] が挙げられる。このうち好ましいものは、オキシエチレン系グリコールであり、特に好ましいものはポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールの PO と EO (PO と EO の割合は、重量比で 20/80~1/99) 共付加物である。

【0055】該 (b2) の数平均分子量は、通常 500~5,000、好ましくは 1,000~3,000 である。

【0056】(B)中の(b1)と(b2)の割合は、モル比で通常3/1~1/3、好ましくは2/1~1/2である。(b1)と(b2)の割合が上記の範囲外では水中での(A)の分散性が悪く所望の粒子径が得られない場合がある。

【0057】また、(b1)と(b2)との結合形態としては、ウレタン結合、エステル結合およびエーテル結合が挙げられる。これらのうちウレタン結合およびエステル結合が好ましく、ウレタン結合が特に好ましい。ウレタン結合を介して(b1)と(b2)とを結合する例としては、例えば(b1)および(b2)とジイソシアネートとを反応させて分散安定剤を得る方法が例示できる。このときの(b1)および(b2)とジイソシアネートの当量比(OH/NCO)は通常1.5~2である。反応温度は特に限定されず、前記(A1)で例示した通常のウレタン化反応の温度でよい。該ジイソシアネートとしては、前記(a1)で例示したジイソシアネートが使用できる。エステル結合を介して(b1)と(b2)とを結合する例としては、例えば(b1)および(b2)と、前記(a1)のポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体(酸無水物、低級アルキルエステルなど)とを反応(当量比1.5~2)させる方法が例示できる。エーテル結合を介して(b1)と(b2)とを結合する例としては、例えば(b1)および(b2)と、アルキレンジハライド(エチレンジブromaid等)とをアルカリの存在下で反応(当量比1.5~2)させる方法および(b1)にエチレンオキサイドを重付加させる方法が例示できる。

【0058】該(B-1))として好ましい例としては、ポリネオペンチルアジペートジオール(数平均分子量2,000)/IPDI/ポリエチレングリコールのPOとEO(POとEOの割合は、重量比で20/80)共付加物(数平均分子量2,000)[1/1/1モル]反応物、ポリエチレンアジペートジオール(数平均分子量2,000)/IPDI/ポリエチレングリコール(数平均分子量2,000)[1/1/1モル]反応物などが挙げられる。

【0059】また、上記マレイン酸共重合体塩(B-2)の好ましい例としては、スチレン/メタクリル酸メチル/無水マレイン酸共重合体(共重合モル比30~40/10~20/40~60)のナトリウム塩、ジソブチレン/無水マレイン酸共重合体(共重合モル比40~60/60~40)のナトリウム塩等が挙げられる。

【0060】該(B-2)は、例えば連鎖移動剤存在下で溶媒(1,2-ジクロロエタン、2-プロパノール等)中で無水マレイン酸とビニル単量体(スチレン、 α -オレフィン、(メタ)アクリル酸エステル等)をラジカル重合した後、アルカリ水で中和し溶媒を留去することによって製造することができる。

【0061】該(B-2)の重量平均分子量は通常3,000~25,000、好ましくは5,000~20,000である。

【0062】次に本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物の製造方法について説明する。分散安定剤(B)の使用量は水100重量部に対し通常0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。この範囲外では所望の粒子径の水性分散体(C)が得られない。また、混合物(A)の溶融物または溶液100重量部に対する(B)を含有する水の使用量は、通常100~1,000重量部、好ましくは200~500重量部である。

(B)を含有する水の使用量が100重量部より少ないと生成した分散体中の粒子が凝集し均一な水性分散体(C)が得られず、1,000重量部を越えると粒子径が10 μ m未満の粒子が多く生成する。

【0063】(B)を含有する水中へ(A)の溶融物または溶液を分散するときの分散系の温度は特に限定はないが、通常20℃~100℃、好ましくは30~80℃である。また、このときの(A)の溶融物または溶液の粘度は1,000~50,000cPであることが好ましく、より好ましくは3,000~20,000cPである。粘度が1,000cP未満では粒子径が10 μ m未満の粒子が多く生成し易く、50,000cPを越えると粒子径が500 μ mを越える粗大粒子が生成し易くなる。溶液の場合は加温して粘度を調整してもよい。

【0064】(B)を含有する水中への(A)の溶融物または溶液の分散方法として特に限定されず公知の分散機が使用して行うことができる。該分散機としては、低速せん断型分散機、高速せん断型分散機、摩擦型分散機、高圧ジェット型分散機、超音波型分散機、静止型分散機等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、高速せん断型分散機(例えば、ヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」、荏原製作所製「エバラマイルダー」等)および静止型分散機(例えば、タクミナ製「スタティックミキサー」等)である。

【0065】かくして得られる水性分散体(C)から必要により有機溶剤を留去した後、脱水、乾燥することによって本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物が得られる。脱水方法としては、例えばプレスフィルター、スパークフィルター、遠心分離器等の設備を使用して脱水する方法が挙げられる。脱水後の含水率は50重量%以下が好ましく、30重量%以下がさらに好ましい。含水率が50重量%より多くなると乾燥時間が長くなり、得られた粉末が凝集しやすくなる。乾燥方法としては、例えば循環乾燥機、スプレードライヤー、流動層式乾燥機等の公知の設備を用いて行うことができる。乾燥時の粉末状ポリウレタン樹脂組成物の温度は、粉末状ポリウレタン樹脂組成物の熱軟化温度より低い温度であればよく特に限定されない。

【0066】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物の

平均粒子径は、通常10～500 μ m、好ましくは20～300 μ mである。この平均粒子径は分散機の回転子の回転数、固定型分散機の固定子の数、分散安定剤

(B)の濃度等を調節することにより制御が可能であり、芯地用接着剤、粉体塗料、スラッシュ成形等の各用途に適した平均粒子径のものを得ることができる。平均粒子径が10 μ m未満では粉体が帯電したり粉塵が発生し易く、500 μ mを越えると粒子の溶解性が悪くなり接着した芯地、塗膜、成形物等の外観を損なう場合がある。芯地用接着剤に用いる場合の平均粒子径は20～300 μ mが好ましい。粉体塗料に用いる場合の平均粒子径は通常10～100 μ mが好ましい。また、スラッシュ成形材料に用いる場合の平均粒子径は50～300であって、70 μ m未満の粒子の含有量が10重量%以下であることが好ましい。なお、ここでいう平均粒子径および粒度分布は、例えば、プロセス用粒度分布計測システム「TSUB-TEC300」【日本鉱業(株)製】を用いて測定することができる。

【0067】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物の熱軟化温度は通常60～180 $^{\circ}$ C、好ましくは70～170 $^{\circ}$ Cである。60 $^{\circ}$ C未満では粒子同士がブロッキングを起こし易く保存安定性が悪くなり、180 $^{\circ}$ Cを越えると熱溶解性が悪くなり、良好な接着性、塗膜外観、成形物外観等が得られない場合がある。

【0068】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じ公知の可塑剤、顔料、ブロッキング防止剤、離型剤、耐候性安定剤、滑剤、耐熱安定剤、難燃剤等を添加することができる。これらの添加方法については特に限定されず、水性分散体(C)の製造段階で添加してもよいし、樹脂粉末に添加してもよい。

【0069】上記可塑剤としては、フタル酸エステル【フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等】；脂肪酸2塩基酸エステル【アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等】；トリメリット酸エステル【トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等】；磷酸エステル【リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等】；脂肪酸エステル【オレイン酸ブチル等】；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0070】上記顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0071】上記ブロッキング防止剤としては特に限定

されず、公知の無機系ブロッキング防止剤または有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としてはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては粒子径10 μ m以下の熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等)および粒子径10 μ m以下の熱可塑性樹脂【例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等】が挙げられる。

【0072】上記離型剤としては公知の離型剤が使用できる。該離型剤としては、例えばフッ素系離型剤(リン酸フルオロアルキルエステル等)、シリコン系離型剤(ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ジメチルポリシロキサン、カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等)、脂肪酸エステル系離型剤【アルカン(炭素数11～24)酸アルケニル(炭素数6～24)エステル等】、リン酸エステル系離型剤(リン酸トリブチルエステル)等が挙げられる。

【0073】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物に上記添加物を添加する場合は、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置【三井鉱山(株)製「ヘンシェルミキサー」、深江工業(株)製「ハイスピードミキサー」等】、低速混合装置【ホソカワミクロン(株)製「ナウタミキサー」等】などが挙げられる。

【0074】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物は、該樹脂粉末を増粘剤を含む水に再分散するかあるいは前記水性分散体(C)に増粘剤を加えて水系ペーストとした形態でも用いることができる。

【0075】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物は、耐候性、耐溶剤性、接着強度、樹脂強度等に優れるので、熱溶解型接着剤、粉体塗料、成形材料等の各種用途に使用することができ、特に接着芯地用接着剤、粉体塗料およびスラッシュ成形用材料として好適に用いることができる。

【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお、実施例中のウレア基濃度は以下の式で算出した。

$$\text{ウレア基濃度}(\%) = (1 \text{ 分子中に含有されるウレア基のモル数}) \times 58 / (\text{分子量})$$

また、平均粒子径は日本鉱業(株)製「TSUB-TEC300」を用いて測定した。

【0077】製造例1

攪拌機および温度計を備えた反応容器に、ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量2,000)248部およびポリエーテルジオール(数平均分子量4,000、EO含量90重量%、PO含量10重量%)496部を仕込み、120 $^{\circ}$ Cで減圧脱水した。脱水後の水分は0.

0.2%であった。次いでイソホロンジイソシアネート (IPDI) 55.3部およびジブチル錫ジラウレート 0.06部を添加し80℃で5時間反応を行った。得られた生成物を「分散安定剤1」とする。

【0078】製造例2

製造例1の「分散安定剤1」1部を水99部に溶解した。これを「分散媒1」とする。

【0079】製造例3

ジイソブチレン/無水マレイン酸 (モル比1/1) 共重合体のナトリウム塩〔三洋化成工業 (株) 製、「サンスパールPS-8」〕2部を水98部に溶解した。これを「分散媒2」とする。

【0080】製造例4

イソホロンジアミン85部、ジエタノールアミン21部および2-プロパノール141部を均一に溶解した。これを「アミン溶液1」とする。

【0081】製造例5

製造例1と同様の反応容器に、ネオペンチルアジベートジオール (数平均分子量2,000) 800部を投入し、3mmHgの減圧下で120℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI 222部を投入し、110℃で10時間反応を行いイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は4.9%であった。これにトルエン141部を加えて均一溶液とした。このプレポリマー溶液に、攪拌下、室温で製造例4の「アミン溶液1」247部を1時間かけ滴下し、赤外吸収スペクトル (IR) によるNCO基の吸収 ($2,280\text{ cm}^{-1}$) が認められなくなるまで鎖伸長反応を行ない、分子末端に水酸基を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液は固形分80%であり、固形分樹脂の水酸基価は20 (この値から計算される水酸基1個あたりの分子量は2,800)、ウレア基濃度は6.2%、GPC測定による数平均分子量は11,000であった。

【0082】製造例6

製造例5で得た熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液1,410部に、60℃でウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体〔「BF1540」、ヒュルスジャパン (株) 製〕56.4部を加え均一溶液とした。該溶液の粘度は6,000 cP/60℃であった。これを「液状混合物1」とする。

【0083】製造例7

製造例5で得た熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液1,410部に、HDIのイソシアヌレート変性体〔旭化成工業 (株) 製「デュラネートTPA100」〕1モル (504部) とスチレン化フェノール (スチレン付加モル数4) 3モル (1,530部) との反応物 (ブロックドポリイソシアネート) 55部を加え均一溶液とした。該溶液の粘度は6,500 cP/60℃であった。これを「液状混合物2」とする。

【0084】実施例1

ビーカーに、60℃に保った「液状混合物1」100部と60℃に保った「分散媒1」400部とを入れ、直ちにヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」を使用して回転数5,000 rpmで1分間混合した。この水性分散体を30℃まで冷却後濾別し、50℃で1時間乾燥を行い本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物 (S1) 80部を得た。この粉末の平均粒子径は180 μm、熱軟化温度は120℃であった。

【0085】実施例2

実施例1において、「液状混合物1」に代えて製造例7の「液状混合物2」を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物 (S2) 80部を得た。この粉末の平均粒子径は170 μm、熱軟化温度は110℃であった。

【0086】実施例3

ビーカーに、60℃に保った「液状混合物1」100部と60℃に保った「分散媒2」500部を入れ、直ちにヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」を使用して回転数10,000 rpmで1分間混合した。この水性分散体を30℃まで冷却後濾別し、50℃で1時間乾燥を行い本発明の粉末状ポリウレタン樹脂 (S3) 80部を得た。この粉末の平均粒子径は40 μm、熱軟化温度は120℃であった。

【0087】比較例1

実施例1において、「液状混合物1」に代えて、製造例5の熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液のみを用いた以外は実施例1と同じ方法で比較の粉末状ポリウレタン樹脂 (S4) 80部を得た。この粉末の平均粒子径は180 μm、熱軟化温度は118℃であった。

【0088】比較例2

実施例3において、「液状混合物1」に代えて、製造例5の熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液のみを用いた以外は実施例1と同じ方法で比較の粉末状ポリウレタン樹脂 (S5) 80部を得た。この粉末の平均粒子径は38 μm、熱軟化温度は117℃であった。

【0089】比較例3

製造例1と同様の反応容器に、ネオペンチルアジベートジオール (数平均分子量2,000) 800部を投入し、3mmHgの減圧下で120℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI 222部を投入し、110℃で10時間反応を行いイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は4.9%であった。これにトルエン141部を加えて均一溶液とした。このプレポリマー溶液に、攪拌下、室温でイソホロンジアミン85部、ジエタノールアミン26部および2-プロパノール141部を均一に溶解した溶液を1時間かけ滴下し、IRによる $2,280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められなくなるまで鎖伸長反応を行った。得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液は固形分80%で

あり、固形分樹脂の水酸基価は0、ウレア基濃度は6.2%、GPC測定による数平均分子量は10,900であった。上記で得た熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液1,415部に、60℃でウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体〔「BF1540」、ヒュルスジャパン(株)製〕56.4部を加え均一溶液とした。これを〔液状混合物3〕とする。該溶液の粘度は5,800cP/60℃であった。ビーカーに、60℃に保った該〔液状混合物3〕100部と60℃に保った〔分散媒1〕400部とを入れ、直ちにヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」を使用して回転数5,000rpmで1分間混合した。この水性分散体を30℃まで冷却後濾別し、50℃で1時間乾燥を行い比較の粉末状ポリウレタン樹脂組成物(S6)80部を得た。この粉末の平均粒子径は170 μ m、熱軟化温度は121℃であった。

【0090】性能試験例1

実施例1、実施例2、比較例1および比較例3で得た樹脂粉末(S1)、(S2)、(S4)および(S6)

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 3
樹脂粉末	S1	S2	S4	S6
風合い	良好	良好	良好	良好
180°剥離強度(Kg/inch)	1.7	1.5	1.8	1.7
ドライクリーニング後(Kg/inch)	1.6	1.4	0.3	0.2
水洗濯後(Kg/inch)	1.5	1.4	0.2	0.3

【0092】性能試験例2

実施例3および比較例2で得た樹脂粉末(S3)と(S5)を、それぞれ静電粉体塗装機「PG-1」(松尾産業製)を用いて磷酸亜鉛処理鋼板に粉体塗装を行い、塗装板を190℃で20分間加熱し、塗膜厚50 μ mの硬化塗膜板を得た。得られた塗膜板について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

平滑性の評価：塗面を目視判定した。

判定基準 ○：良 ×：不良

耐候性の評価：JIS K5400 9.8.1に準拠してサンシャインウェザオメーターにより、1,000時間の試験を行った。また、JIS K5400 7.6に準拠して試験前と試験後の60度光沢を測定し、光沢保持率(%)で評価を行った。

耐溶剤性試験：JIS K5400 8.24に準拠して評価を行った。

評価基準 ○：良 ×：不良

【0093】

【表2】

を、それぞれパウダーコーティング方式によりポリエステル/綿=65/35混紡ブロード布上に20g/m²塗布し、150℃×1分加熱固着し接着芯地を作成した。得られた接着芯地を綿ニット布の表地に接着芯地プレス機〔神戸電気(株)製〕を用いて150℃×荷重300g/cm²×15秒の条件で接着を行った。得られた各接着布地について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

風合い：接着後の芯地の柔軟性について手触りにより判定した。

接着強度：「オートグラフP-100型」(島津製作所製)を用い、引張速度200mm/分で180度剥離強度を測定した。

耐ドライクリーニング性および耐水洗濯性：JIS-L1,089に準じて評価した。

【0091】

【表1】

	実施例 3	比較例 2
樹脂粉末	S3	S5
平滑性	○	○
耐候性(光沢保持率%)	95	40
耐溶剤性	○	×

【0094】性能試験例3

実施例1、実施例2、比較例1および比較例3で得た樹脂粉末(S1)、(S2)、(S4)および(S6)を220℃に加熱した金型に接触させ熱溶融後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。

偏肉厚：シートの膜厚を測定し、最大膜厚と最小膜厚の

差を求め、これを偏肉厚とした。

耐候性：ブラックパネル温度83℃のカーボンアークフ
ードメーター内で600時間処理した後、各成形シー
トについてJIS-K6301に準じて破断伸びおよび

破断強度（25℃）を測定した。

【0095】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 3
樹脂粉末	S1	S2	S4	S6
偏肉厚	0.18	0.17	0.20	0.17
処理前				
破断強度 (Kg/cm ²)	480	400	380	340
破断伸び (%)	400	350	400	410
処理後				
破断強度 (Kg/cm ²)	380	340	90	70
破断伸び (%)	350	310	50	60

【0096】

【発明の効果】本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物は、下記の効果を有する。

(1) 熱溶融処理後、架橋構造を形成するために、芯地用接着剤に用いた場合は耐ドライクリーニング性が向上し、粉体塗料やスラッシュ成形用材料に用いた場合は耐溶剤性、耐候性等に優れる塗膜や成形物が得られる。

(2) 組成物の熱溶融性がシャープであるため、接着強

度の大きい接着芯地や表面平滑性に優れる塗膜や成形物が得られる。

(3) 粉体流動性が良好であるため、均一な厚みの塗膜や成形物が得られる。

上記効果を奏することから本発明の粉末状ポリウレタン樹脂組成物は、芯地用接着剤、ホットメルト接着剤、粉体塗料およびスラッシュ成形用材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08J 3/03
3/075
3/12
C09D 175/04
C09J 175/04
// C09D 5/03

識別記号

CFF
CFF
CFF

FI

C08J 3/12
C09D 175/04
C09J 175/04
C09D 5/03
C08J 3/03
CFF